

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080581

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

C08G 65/18
// C09D 5/00
C09D171/02
C09J171/02

(21)Application number : 2000-269634

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.2000

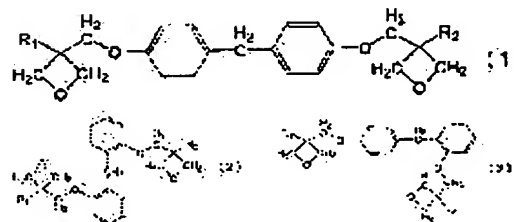
(72)Inventor : KATO HISAO
KURIYAMA AKIRA

(54) MIXTURE OF METHYLENEBISPHENOL DERIVATIVES EACH HAVING OXETANE RING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a mixture of oxetane ring-having methylenebisphenol derivatives having fluidity at room temperature.

SOLUTION: The mixture of oxetane ring-having methylenebisphenol derivatives comprise 20-60 mass% of a compound of formula 1 (wherein; R1 and R2 are each H or a 1-4C alkyl), 10-60 mass% of a compound of formula 2 (wherein, R1 and R2 are each H or a 1-4C alkyl) and 0-70 mass% of a compound of formula 3 (wherein, R1 and R2 are each H or a 1-4C alkyl).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- . [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-80581
(P2002-80581A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	7-マコード (参考)
C 0 8 G 65/18		C 0 8 G 65/18	4 J 0 0 5
// C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z 4 J 0 3 8
171/02		171/02	4 J 0 4 0
C 0 9 J 171/02		C 0 9 J 171/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-269634 (P2000-269634)

(22) 出願日 平成12年9月6日 (2000.9.6)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 加藤 久雄

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 栗山 晃

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

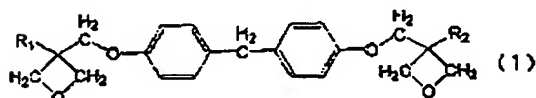
(54) 【発明の名称】 オキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、室温において流動性を有するオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物を提供することである。

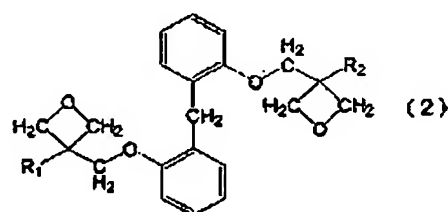
【解決手段】 下記式 (1) で表される化合物：20～60質量%、下記式 (2) で表される化合物：10～60質量%および下記式 (3) で表される化合物：0～70質量%からなるオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物。

【化1】



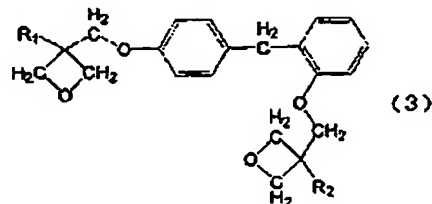
(式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

【化2】



(式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

【化3】



(式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～

(2)

特開2002-80581

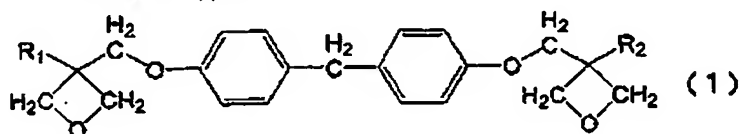
1

2

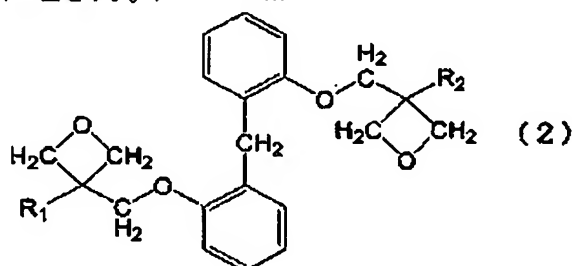
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される化合物：20～60質量%、下記式(2)で表される化合物：10～60質量%および下記式(3)で表される化合物：0～70*

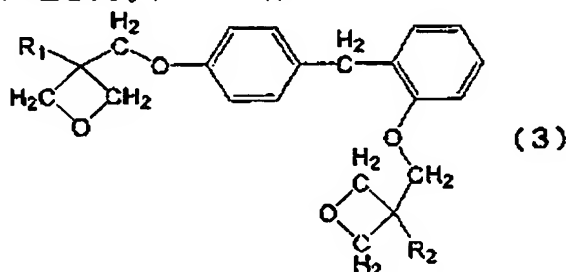
*質量%からなるオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物。
【化1】



(式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～10※【化2】4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)



(式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)



(式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

【請求項2】請求項1記載のオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物とカチオン重合開始剤からなるカチオン硬化性組成物。

【請求項3】さらに、エポキシ基を有する化合物を含有する請求項2記載のカチオン硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、室温において流動特性を有し、カチオン重合が可能オキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物に関するものである。なお、該混合物から得られる硬化性樹脂は、塗料、コーティング材、接着剤およびレンズ等に利用される。

【0002】

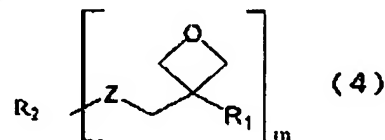
【従来の技術】オキセタン化合物は、光カチオン開始剤

能性オキセタン化合物が報告されている。例えば、Pure Appl. Chem., A29(10) 915(1992)およびPure Appl. Chem., A30(10) 189(1993)には、種々のオキセタン誘導体の合成法が記載されている。

【0003】また、特開平6-16804号公報には、下記式(4)で表されるオキセタン化合物が開示されている。

【0004】

40 【化4】



【0005】(式中、R₁は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基、チエニル基またはフッ素原子を示し、R

(3)

特開2002-80581

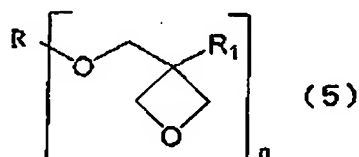
3

る群から選ばれる多価基を示し、2は酸素原子または硫黄原子を示し、mは2、3または4を示す。）

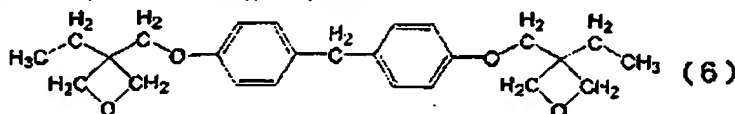
【0006】また、特開平8-245783号公報には、ナフタレン骨格を有する二官能性オキセタンを始めとする数多くのオキセタン化合物類の記載がある。また、特開平7-17958号公報にはアリルクロライドとヒドロキシメチルオキセタンとの反応によるオキセタン化合物の合成法が記載されている。さらに、DE 1,021,858には、下記式(5)で表されるオキセタン化合物が開示されている。

【0007】

【化5】

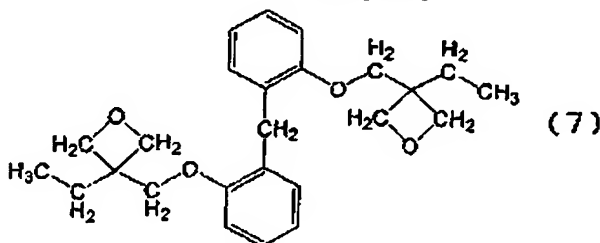


【0008】(式中、Rは2以上の原子価を有する芳香*



【0012】

※ ※ 【化7】



【0013】上記式(6)および(7)で表される化合物のような室温以上の融点を有する化合物にカチオン性重合開始剤を混合させて、カチオン性重合開始剤が均一に分散もしくは均一に溶解した硬化性樹脂組成物を調整するには、希釈剤を用いる方法や混合物を融点以上に加熱する方法等がある。しかしながら、反応性の希釈剤を利用するとオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体が有する特徴が軽減する。また、希釈剤に溶剤等を利用した際には、希釈剤の蒸発に伴う硬化時の発泡により、硬化物中に泡が生じることがある。カチオン性重合開始剤にカチオン性熱重合開始剤を用いた場合、融点以上の温度にすると、重合つまり硬化が始まる不都合が生じる。また、カチオン性重合開始剤に活性エネルギー線カチオン重合開始剤を用いた際には、硬化性樹脂組成物を塗布するために融点以上の温度にし、その後、活性エネルギー線を照射するまで、固体が発生しないように硬化性樹脂組成物の温度を融点以上の温度に維持し

4

* 炭酸基であり、R₁は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、nは1または2を示す)

【0009】これらの中で、前記DE 1,021,858には、Rの例として、R=-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-の化合物が記載されているが、実施例にはこの化合物について具体的に記載されていない。さらに、同文献にはオルト、パラ異性体に関する記載は一切無く、オキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体の性状についても記載されていない。

10 【0010】本発明者らは、後記式(1)および後記式(2)で表される化合物の一例である下記式(6)および(7)で表されるオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体を合成し、各々の化合物は融点71.7℃および96.5℃の固体(25℃室温)であることを確認した。

【0011】

【化6】

【0014】

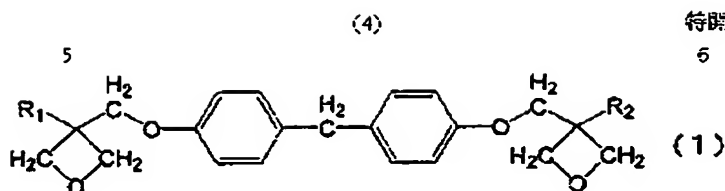
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、容易に入手可能な原料から製造可能であり、室温において流動性を有したオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定のオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体の異性体を、特定の割合で混合させた混合物は、室温において流動性を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記式(1)で表される化合物：20～60質量%、下記式(2)で表される化合物：10～60質量%および下記式(3)で表される化合物：0～70質量%からなるオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物である。

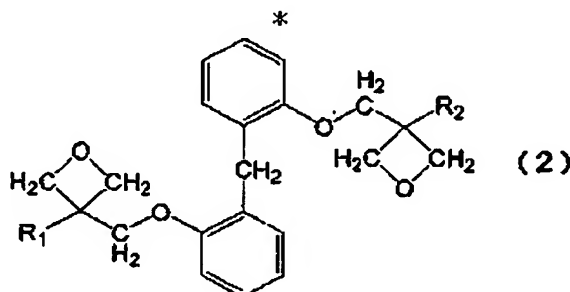
【0016】

特開2002-80581



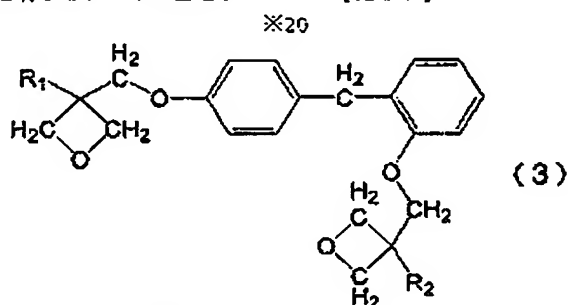
【0017】(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

*【0018】
【化9】



【0019】(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

※【0020】
【化10】



【0021】(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

【0022】

【発明の実施の形態】本発明におけるオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体は、その置換基の結合位置により前記式(1)～(3)で表される3種類の異性体が存在する。それぞれの異性体を便宜上、式

(1)で表される化合物をパラ-パラ体、式(2)で表される化合物をオルト-オルト体、式(3)で表される化合物をオルト-パラ体という場合がある。前記オキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体は、例えば、ビスフェノールFと3-クロロメチル-3-アルキルオキセタンを反応させることにより製造できる。本発明は、パラ-パラ体：20～60質量％、オルト-オルト体：10～60質量％およびパラ-オルト体：0～70質量％からなるオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物であり、この組成割合の混合物は、室温において液体で流動性を有するため、取り扱い

30 カチオン性重合開始剤には、活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物と、熱によりカチオン重合を開始させる化合物がある。

【0024】(1) 活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物

活性エネルギー線カチオン重合開始剤としては、従来公知の多種多様なカチオン性光重合開始剤を用いることができる。例えば、4, 4'-ビス(ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス(ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス(ジフルオロフェニルスルホニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス(フェニルスルホニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス(フェニルスルホニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサ

(5)

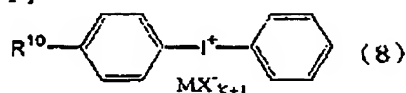
特開2002-80581

7

ト、(トリルクミル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、(トリルクミル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、(トリルクミル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(ターシャリブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(ターシャリブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ターシャリブチルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等を挙げることができる。これらの開始剤のうちで好ましいものとしては、ジアリールヨードニウム塩およびトリアリールスルホニウム塩が挙げられる。典型的な光重合開始剤を以下に示す。

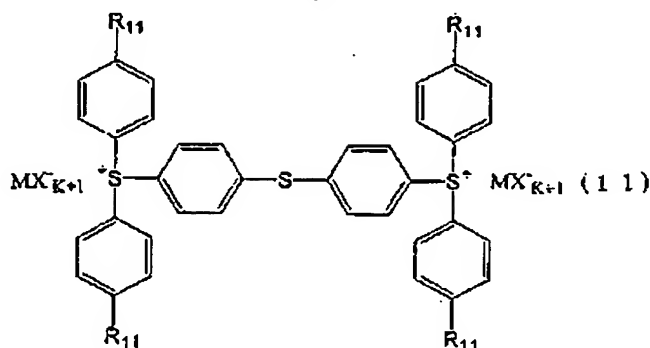
【0025】

【化11】



【0026】

【化12】



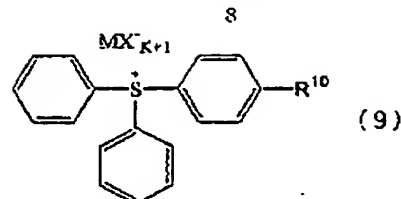
【0029】上記式(8)～(11)において、 R^{10} は水素原子、炭素数1～18個のアルキル基または炭素数1～18個のアルコキシ基等であり、 R^{11} は水素原子、ヒドロキシアルキル基またはヒドロキシアルコキシ基であり、好ましくはヒドロキシエトキシ基である。Mは金属および半金属を示し、好ましくはアンチモン原子およびリン原子である。また、Xはハロゲン原子、好ましくはフッ素原子である。kは金属の価数を示し、例えばアンチモン原子の場合は5である。

【0030】活性エネルギー線カチオン重合開始剤は、カチオン硬化型組成物の全量100重量部に対して、0.2～10重量部使用することが好ましく、0.5～5重量部使用することがさらに好ましい。開始剤の使用量が0.2重量部未満では重合が進行し難く、10重量部を超えると硬化物の柔軟性に劣る。

【0031】(2)熱によりカチオン重合を開始させる化合物

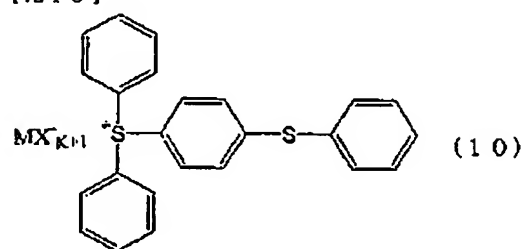
熱によりカチオン重合を開始させる化合物としては、従

*



【0027】

【化13】



【0028】

【化14】

*

フォニウムヘキサフルオロアンチモネート(旭電化工業(株):CP-66)、3-メチル-2-ブチニルテトラメチレンスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート(旭電化工業(株):CP-77)、芳香族スルホニウム塩の三新化学工業(株)製のサンエイドSI-100L等が挙げられる。

【0032】カチオン性熱重合開始剤はカチオン性熱硬化型組成物の全量100重量部に対して、0.2～10重量部使用することが好ましく、0.5～5重量部使用することがさらに好ましい。開始剤の使用量が0.2重量部未満では重合が進行し難く、10重量部を超えると硬化物の柔軟性に劣る。

【0033】2. エポキシ基を有する化合物

エポキシ基を有する化合物としては、従来公知の3員環エーテルを有する多種多様な化合物を使用できる。例えば、エポキシ基を1個有するエポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテルおよびブチルグリシジルエーテル等があり、エポキシ基を2個以上有するエポキシ

(6)

特開2002-80581

9

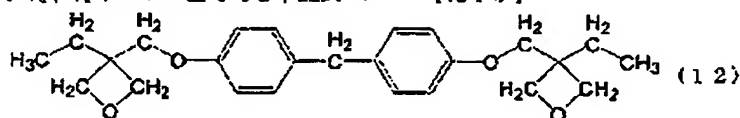
キサンジオールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルおよびノボラック型エポキシ化合物等が挙げられる。

【0034】3. その他の成分

本発明におけるカチオン硬化性組成物を調製する際には、上記成分の他、無機充填剤、染料、顔料、粘度調節剤、処理剤および紫外線遮断剤のような成分を配合することができる。

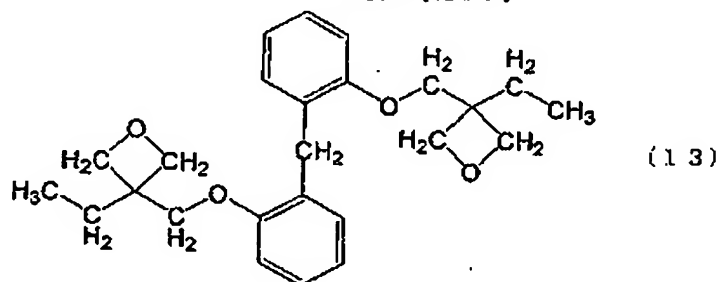
【0035】

【実施例】以下に実施例を用いて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。前記式(1)、(2)、(3)に対応する化合物として、各式において R_1 、 R_2 がエチル基である下記式 *



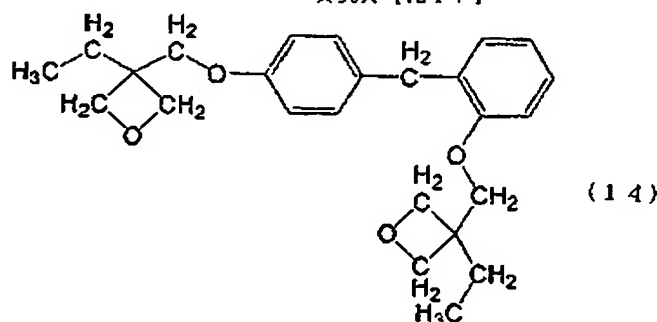
【0037】

※20※【化16】



【0038】

★30★【化17】



【0039】サンプルA～サンプルCを下記表1に示す割合で混合させ、25℃における粘度および粘度が測定できないものについては融点を測定した。その結果を表1を示す。なお、粘度および融点の測定条件は以下のとおりである。

○粘度測定

京極産業(株)製のRE80R型粘度計を用いて、25

10

* (12)、(13)、(14)で表される4, 4'-[ビス(1-エチル-3オキセタニル)メトキシ]ジフェニルメタン、2, 2'-[ビス(1-エチル-3オキセタニル)メトキシ]ジフェニルメタン、2, 4'-[ビス(1-エチル-3オキセタニル)メトキシ]ジフェニルメタンを使用した。なお、式(12)で表される4, 4'-[ビス(1-エチル-3オキセタニル)メトキシ]ジフェニルメタンをサンプルA、式(13)で表される2, 2'-[ビス(1-エチル-3オキセタニル)メトキシ]ジフェニルメタンをサンプルB、式(14)で表される2, 4'-[ビス(1-エチル-3オキセタニル)メトキシ]ジフェニルメタンをサンプルCと略する。

【0036】

【化15】

℃にて測定した。

○融点測定

ヤマト科学(株)製のIA-9100を用いて測定した。

【0040】

【表1】

(7)

特開2002-80581

11

12

表 1

	混合割合 (質量%)			粘度 (25℃) (mPa8)	融点 (℃)
	成分 A	成分 B	成分 C		
実施例 1	35	17	48	3.6×10^4	液体のため 測定不能
実施例 2	37	22	40	3.8×10^4	液体のため 測定不能
実施例 3	43	34	24	3.9×10^4	液体のため 測定不能
実施例 4	50	50	0	4.0×10^4	液体のため 測定不能
比較例 1	100	0	0	固体のため 測定不能	71.7
比較例 2	0	100	0	固体のため 測定不能	96.5
比較例 3	25	75	0	固体のため 測定不能	57.4~80.0
比較例 4	75	25	0	固体のため 測定不能	56.5

【0041】

【発明の効果】本発明のオキセタンビスフェノール誘導体混合物は、室温において流動特性を有するため、その取り扱いが容易である。これから誘導される光硬化性*

*たは熱硬化性樹脂は高屈折率であり、硬化性、耐熱性、機械特性に優れるので、塗料、コーティング材、接着剤およびレンズ等に利用される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J005 AA07 AA11 BA00 BB02
 4J038 DF021 KA03 KA04 NA09
 NA14 NA17 PA17 PA19 PB08
 PC08
 4J040 EE021 JA12 JB02 JB07
 KA12 KA13 LA06 LA08 LA09
 MA10 MB03 NA17